

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

386090

公告本

申請日期	86.10.22
案 號	86115642
類 別	C08F 4/00, 1/08

A4  
C4

386090

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備高對位性聚苯乙烯之觸媒組合物以及利用此觸媒組合物之聚合方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1.蔡敬誠 2.王先知 3.彭淑鈴 4.蘇敏琪
	國 籍	中華民國
三、申請人	住、居所	新竹市光復路二段 321 號
	姓 名 (名稱)	財團法人工業技術研究院
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代 表 人 姓 名	孫 震

裝

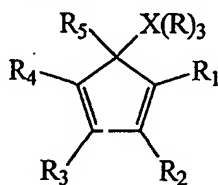
訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製備高對位性聚苯乙烯之觸媒組合 )

物以及利用此觸媒組合物之聚合方法

本發明提供一種製備高對位性聚苯乙烯之觸媒組合物，包括：(a)可用  $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  或  $TiR'_1R'_2R'_3$  表示之鈦錯合物，其中  $R'_1$ ， $R'_2$ ， $R'_3$ ，及  $R'_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或鹵素原子；(b)矽、鋳、或錫的環戊二烯基錯合物，可由下式表示之：



其中  $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ ，及  $R_5$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子； $R$  可為烷基、芳香基、氫原子、或鹵素原子；以及  $X$  可為 IVA 元

英文發明摘要(發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

素中矽、鋳、錫其中之一；(c) 活化過渡金屬之助觸媒，其中此活化過渡金屬之助觸媒可為鋁氧烷，或者為無配位路易斯酸與三烷基鋁的混合物。上述中之  $R_1$  與  $R_2$ 、 $R_3$  與  $R_4$  亦可分別為苯環之一部份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

## 五、發明說明( 1 )

本發明係有關於一種製備高對位性(syndiotacticity)聚苯乙烯之觸媒組合物以及利用此觸媒組合物之聚合方法，且特別是有關於一種可以用低成本製造出高對位性、高活性之聚苯乙烯的觸媒組合物。

在聚苯乙烯的聚合反應中，過氧化物是最常使用的催化劑，其可產生自由基以引發聚合反應。從過氧化物催化所得的聚苯乙烯是屬於雜排性聚苯乙烯(atactic polystyrene; aPS)，亦即所形成的結構不具有任何的立體規則。雜排性聚苯乙烯廣泛地應用在各種商業用途上已經超過有半個世紀之久，是屬於一種非晶形(amorphous)的聚合物。但由於雜排性聚苯乙烯其非晶形的物理特性限制了它的應用範圍，因此雜排性聚苯乙烯通常無法應用在工程塑膠，而只能應用在較低價的產品上。

另一方面，在 1955 年的早期，由 G. Natta 使用所謂的 Ziegler-Natta 觸媒發展出同排性聚苯乙烯(isotactic polystyrene; iPS)，同排性聚苯乙烯為一種高度結晶的聚苯乙烯，具有相當高的熔點(240°C)。這些特性使得同排性聚苯乙烯具有成為工程塑膠的資格，但是同排性聚苯乙烯的結晶速率相當的慢，因此在加工上有相當的困難度。因此除非這個問題可以解決，否則同排性聚苯乙烯難有高度的商業潛力。

相較於雜排性聚苯乙烯與同排性聚苯乙烯，對位性聚苯乙烯(syndiotactic polystyrene; sPS)的發展則較晚。在 1986 年，對位性聚苯乙烯首次由石原 (Ishihara)以金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



裝

訂

## 五、發明說明(2)

屬雙環戊二烯(metallocene)觸媒組合物加以合成。一般而言，對位性聚苯乙烯之製備，主要以使用一種過渡金屬鈦化合物與鋁氧烷(Methyl Aluminoxane; MAO)的共同作用以生成對位性聚苯乙烯，例如在歐洲專利 EP210,615 之報導中，苯乙烯在四(乙氧基)鈦與鋁氧烷的共同作用下被催化聚合以生成對位性聚苯乙烯，另外在世界專利 WO8810275 之報導中，高對位性聚苯乙烯則由環戊二烯基之氯化鈦與鋁氧烷的催化下聚合苯乙烯單體以生成高對位性聚苯乙烯。

另外，使用過渡金屬鋁化合物與鋁氧烷(MAO)的共同作用以聚合對位性聚苯乙烯，在美國專利 US 4,774,301 與 US 4,808,680 中亦有報導。然而相對於使用過渡金屬鈦化合物之聚合反應，使用過渡金屬鋁化合物為觸媒之聚合則明顯的具有較低之活性並且生成較低分子量與低立體規則性的聚苯乙烯。

上述之觸媒配方皆為第四族(Group IV)過渡金屬化合物與鋁氧烷(MAO)之混合使用作為活化觸媒的系統，值得注意的是使用鋁氧烷來活化觸媒，需要極度過量的鋁氧烷方足以成功地活化觸媒。而鋁氧烷之昂貴價位往往限制了觸媒商業化的可行性，也因此發展新的助觸媒或者觸媒配方以降低 MAO 的使用量(或完全省略 MAO 的使用)一直是 Metallocene 觸媒研發的重要課題。在這方面的研發例如，使用環戊二烯基三烷基鈦( $\text{CpTiR}_3$ )為觸媒，並使用非配位性路易斯酸為助觸媒，以及使用三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(3)

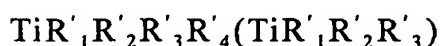
異丁烷基鋁(Triisobutyl Aluminum)為清除劑的反應條件下催化聚合苯乙烯以生成高對位性聚苯乙烯之發明亦在歐洲專利 EP505890 及世界專利 WO930367 中被揭示。

在鈦的錯合物中，或者說，在二茂鈦(titanocenes)中，含有單一環戊二烯配位基的二茂鈦，其聚合聚苯乙烯的觸媒活性高於含有二個環戊二烯配位基的二茂鈦。且含有單一環戊二烯配位基的二茂鈦，其聚合聚苯乙烯的觸媒活性也高於不含環戊二烯配位基的鈦錯合物。以上觸媒活性的相對關係在歐洲專利 EP210,615 中被揭示。雖然不含環戊二烯配位基的鈦錯合物，一般活性低於含一個環戊二烯為配位基之鈦金屬觸媒，然而其便宜之價格，則為此類鈦金屬觸媒之明顯優點。因此，基於經濟因素的考量，是有必要發展出一種助觸媒組合物以增加鈦錯合物的活性，一方面降低觸媒的成本，而一方面又提供優良的催化效果。

因此本發明的主要目的就是提供一種製備高對位性聚苯乙烯之觸媒組合物，特別是本發明之觸媒組合物使用價格低廉的原料來代替原本昂貴的成分，因而降低了觸媒的成本，同時又可提供高度的催化能力與對位性。

本發明之觸媒組合物，包括下列三種主要成分：

(a) 0.1-10 莫耳份之鈦錯合物，可用下式表示之：



其中  $\text{R}'_1$ ， $\text{R}'_2$ ， $\text{R}'_3$ ，及  $\text{R}'_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或任何鹵素原子。

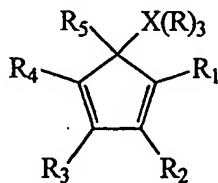
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 4 )

(b) 0.1-10 莫耳份之矽、鋳、或錫的環戊二烯基錯合物，可由下式表示之：



其中  $R_5$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子； $R_1$  及  $R_2$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環； $R_3$  及  $R_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環； $R$  可為烷基、芳香基、氫原子、或鹵素原子；以及  $X$  可為 IVA 元素中矽、鋳、錫其中之一。

(c) 活化過渡金屬之助觸媒：

此活化過渡金屬之助觸媒可為 20-10000 莫耳份之鋁氧烷，或者為 0.1-20 莫耳份之無配位路易士酸與 100-10000 莫耳份之三烷基鋁的混合物。上述之無配位路易士酸以硼酸鹽較佳，例如 N.N-二甲基苯胺肆(五氟苯基)硼酸鹽，三苯基碳烯肆(五氟苯基)硼酸鹽，二茂鐵肆(五氟苯基)硼酸鹽；上述之三烷基鋁，例如：三乙基鋁或四異丁基鋁。

本發明之觸媒組合物較佳的範圍為：

(a) 0.5-2 莫耳份之鈦(IV)或鈦(III)錯合物；

(b) 1-4 莫耳份之矽、鋳、或錫的環戊二烯基錯合物；



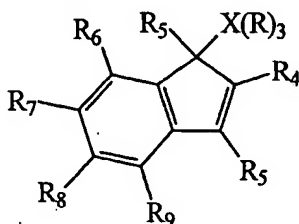
## 五、發明說明 ( 5 )

以及

(c) 50-1000 莫耳份之鋁氧烷，或者為 0.5-4 莫耳份之無配位路易士酸與 100-1000 莫耳份之三烷基鋁的混合物。

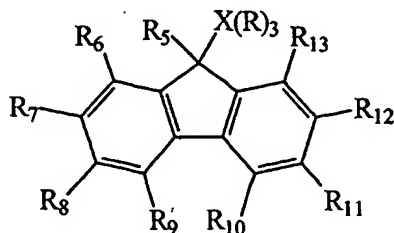
倘若上述之活化過渡金屬之助觸媒包括無配位路易士酸與三烷基鋁的混合物，則環戊二烯基錯合物的較佳範圍為 0.5-2 莫耳份。

當  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，則本發明之環戊二烯基錯合物可由下式所表示：



其中  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ，及  $R_9$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍍烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

當  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，且  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環，則本發明之環戊二烯基錯合物可由下式所表示：



其中  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$ ， $R_{11}$ ， $R_{12}$ ，及  $R_{13}$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍍烷基、錫烷基、氫原子、或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

鹵素原子。

在本發明的觸媒組合物中，上述(a)之鈦(IV)錯合物也可為鈦(III)錯合物，在這樣的實施例中，鈦錯合物可用下式表示之： $TiR'_1R'_2R'_3$ ，其中  $R'_1$ ， $R'_2$ ，及  $R'_3$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或鹵素原子。

本發明之觸媒組合物的優點在於使用相當便宜之化學物品( $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  或  $TiR'_1R'_2R'_3$ )，即可有效率地從苯乙烯或其他芳香基乙烯單體製備出高對位性的苯乙烯聚合物。而以前大多數都認為  $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  與  $TiR'_1R'_2R'_3$  在對位性聚苯乙烯製造上的活性不高。經由本發明，以較低廉的成本就可以得到與習知具有相同活性及對位性的觸媒組合物。本發明的另一個優點在於，本發明之觸媒組合物不易因為暴露在空氣與濕氣中而發生降解。大部份用來製備對位性聚苯乙烯的觸媒都包含環戊二烯配位基鈦，例如環戊二烯基三氯鈦與環戊二烯基三甲氧基鈦，而其活性對空氣與濕氣都非常的敏感。因此在本發明中提供了一種改良的觸媒組合物以製備高對位性聚苯乙烯，其具有高活性、高安定性、以及可降低成本等優點。

以下文將並配合所附圖式，對本發明之內容作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第 1 圖為依據本發明一較佳實施例，以改良之觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

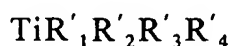
## 五、發明說明 ( 7 )

組合物製備高對位性聚苯乙烯的製程流程圖。

本發明提供一種製備高對位性聚苯乙烯之觸媒組合物，以及利用此觸媒組合物之聚合方法。由於此觸媒組合物使用價格低廉的原料來代替原本昂貴的成分，因而降低了觸媒的成本，但同時也提供了堪與高價位商品相比擬的高度活性與高度對位性。

本發明之觸媒組合物，包括下列三種主要成分：

(a) 0.1-10 莫耳份之鈦錯合物，可用下式表示之：



其中  $\text{R}'_1$ ， $\text{R}'_2$ ， $\text{R}'_3$ ，及  $\text{R}'_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或任何鹵素原子。

其中鈦(IV)錯合物也可為鈦(III)錯合物，在這樣的實施例中，鈦錯合物可用下式表示之： $\text{TiR}'_1\text{R}'_2\text{R}'_3$ ，其中  $\text{R}'_1$ ， $\text{R}'_2$ ，及  $\text{R}'_3$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或鹵素原子。

(b) 0.1-10 莫耳份之矽、鋳、或錫的環戊二烯基錯合物，可由下式表示之：



其中  $\text{R}_5$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子； $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $\text{R}_1$  與  $\text{R}_2$  共同代表一苯環； $\text{R}_3$  及  $\text{R}_4$  各自獨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

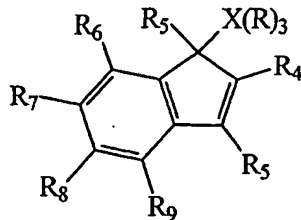
承

## 五、發明說明(8)

立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環； $R$  可為烷基、芳香基、氫原子、或鹵素原子；以及  $X$  可為 IVA 元素中矽、鍺、錫其中之一。

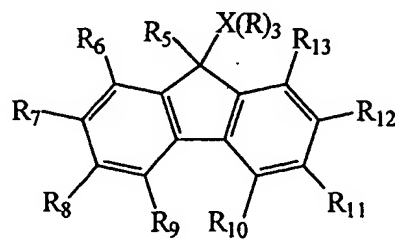
(c) 活化過渡金屬之助觸媒。

當  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，則本發明之環戊二烯基錯合物可由下式所表示：



其中  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ , 及  $R_9$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

當  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，且  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環，則本發明之環戊二烯基錯合物可由下式所表示：



其中  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ , 及  $R_{13}$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

此活化過渡金屬之助觸媒可為 20-10000 莫耳份之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 9 )

鋁氧烷，或者為 0.1-20 莫耳份之無配位路易士酸與 100-10000 莫耳份之三烷基鋁的混合物。上述之無配位路易士酸以硼酸鹽較佳，如 N,N-二甲基苯銨肆(五氟苯基)硼酸鹽(N,N-diMethyl Anilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)，三苯基碳烯肆(五氟苯基)硼酸鹽(Triphenyl Carbemium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)，二茂鐵肆(五氟苯基)硼酸鹽(ferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)。上述之三烷基鋁，例如：三乙基鋁或四異丁基鋁。

如以上所述，本發明之觸媒組合物的優點在於使用相當便宜之化學物品(相較於二茂鈦)，亦即  $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  或  $TiR'_1R'_2R'_3$ ，即可有效率地從苯乙烯或其他芳香基乙烯單體製備出高對位性的苯乙烯聚合物。而以前大部份都認為  $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  與  $TiR'_1R'_2R'_3$  在對位性聚苯乙烯的製造上活性不高。經由本發明，以較低廉的成本就可以得到與習知相同、甚至更好的結果，因此幾乎可將成本降低一個級數。再者，大部份用來製備對位性聚苯乙烯的觸媒(二茂鈦)都包含環戊二烯配位基鈦，例如環戊二烯基三氯鈦與環戊二烯基三甲氧基鈦，其活性對於環境變數，如空氣與濕氣都非常的敏感。而本發明的另一個優點即在於，本發明之觸媒組合物不易因為暴露在空氣與濕氣中而發生降解，因此在本發明中提供了一種改良的觸媒組合物以製備高對位性聚苯乙烯，其具有高活性、高安定性、以及可降低成本等優點。

第 1 圖的流程圖顯示了本發明較佳實施例的製備流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明<sup>(10)</sup>

程。在一個 50°C 的聚合反應器中通入氮氣以將空氣趕走，將 110ml 之甲苯與適當量的鋁氧烷加入反應器中，然後再加入環戊二烯基三甲基矽錯合物與鈦(IV)錯合物， $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$ 。將上述混合物攪拌 5 分鐘後加入苯乙烯單體，開始聚合反應的進行。約一個小時後，當聚合反應完成，加入異苯二甲酸(isophthalic acid; IPA)將反應終止，而沈澱分離出對位性聚苯乙烯(sPS)。再將所得用甲乙酮(MEK)萃取以去除非晶型的聚苯乙烯，而不溶的部份稱為 MIP(MEK-insoluble portion)，其顯示 sPS 與 aPS 之間的比例。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

#### 實施例 1

苯乙烯之聚合反應在一個具備電動攪拌裝置之 450ml 費雪-波特瓶(Fisher-porter bottle)中進行。此反應器先加入 100ml 之甲苯，反應溫度升高到 70°C，然後加入鋁氧烷(MAO, 6.6mmole Al)隨後加入 0.75ml 的  $ClTi(O-iPr)_3$  ( $1.6 \times 10^{-2}M$  在甲苯中)及 0.75ml 的四甲基環戊二烯基三甲基矽 ( $1.6 \times 10^{-2}M$  在甲苯中)，最後加入 20ml 之苯乙烯單體以開始進行聚合反應，反應在 70°C 下進行一個小時，而後加入甲醇以終止反應之進行，經過過濾分離及減壓烘乾(80°C)而獲得 11.35g 之 sPS 聚合物(觸媒活性 =  $2.0 \times 10^4 g \text{ sPS} / g \text{ Ti} \cdot hr$ )，此 sPS 聚合物經 NMR 分析，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明<sup>(1)</sup>

其對位性高達 98%。另外為了探討其 aPS/sPS 比率，我們使用甲乙酮進行索格利特萃取(S Soxhlet extraction)得到此 sPS 聚合物之不溶解於甲乙酮之比率為 92%(MIP=92%)。

### 比較例 1

苯乙烯之聚合如同實施例 1，但省略了四甲烷基環戊二烯基三甲基矽之使用。在此例子中所用之觸媒組合物只包含 6.6mmole 之鋁氧烷(以 Al 的含量為準)與 0.75ml 之 ClTi(OiPr)<sub>3</sub>( $1.6 \times 10^{-2}$ M 在甲苯中)。經過聚合反應，加入甲醇沈澱、過濾、烘乾得到 0.42g 之 sPS 聚合物，觸媒活性為  $8.5 \times 10^2$  g sPS/g Ti·hr。

### 實施例 2

將 100ml 甲苯加入一個具備電動攪拌裝置之 450ml 費雪-波特瓶。將反應瓶先加熱到 70°C，然後加入鋁氧烷(MAO，6.6mmole Al)隨後加入 0.75ml 的 ClTi(OiPr)<sub>3</sub>( $1.6 \times 10^{-2}$ M 在甲苯中)及 0.75ml 的四甲基環戊二烯基三正丁基錫( $1.6 \times 10^{-2}$ M 在甲苯中)，最後加入 20ml 之苯乙烯以開始進行聚合反應，反應在 70°C 下進行一個小時，而後加入甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過過濾分離及減壓烘乾(80°C)，獲得 3.42g 之 sPS 聚合物，觸媒活性= $6.0 \times 10^3$  g sPS/g Ti·hr。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



裝

訂

五、發明說明<sup>(12)</sup>實施例 3

將 100ml 甲苯加入一個具備電動攪拌裝置之 450ml 費雪-波特瓶。將反應瓶先加熱到 70°C，而後加入 1.21ml 之 TIBA ( $4.8 \times 10^{-3}$  mole) 與 0.012g 之 N,N-二甲基苯銨肆(五氟苯基)硼酸鹽 (N,N-dimethyl anilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate;  $1.4 \times 10^{-5}$  mole)，而後加入 0.75ml 之四乙氧基鈦 ( $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$  M 在甲苯中) 與 0.75ml 之四甲基環戊二烯基三甲基矽 ( $1.6 \times 10^{-2}$  M 在甲苯中)，最後加入 20ml 之苯乙烯在 70°C 下進行聚合反應，一個小時後加入甲醇以終止反應，所生成之白色 sPS 顆粒經過濾分離，及減壓烘乾 (80°C)，獲得 7.24g 之 sPS 聚合物，觸媒活性 =  $1.3 \times 10^4$  g sPS/g Ti·hr。

實施例 4

將 100ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 450ml 費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷 (MAO, 含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 70°C 後，再加入  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的  $\text{ClTi}(\text{O}-i\text{Pr})_3$  及  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的四甲基環戊二烯基三甲基矽，以開始進行聚合反應，反應在 70°C 下進行 20 分鐘，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾 (80°C)，獲得 23.34g 之 sPS 聚合物 (mp=269°C)，觸媒活性 =  $6.1 \times 10^4$  g sPS/g Ti·hr。

實施例 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄



### 五、發明說明 (13)

將 50ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 450ml 費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO，含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 70℃ 後，再加入  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的  $\text{ClTi}(\text{O}-i\text{Pr})_3$  及  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的三甲基矽烷基茚(trimethyl silyl indene)以進行聚合反應，反應在 70℃ 下進行 20 分鐘，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾(80℃)，獲得 8.4g 之 sPS 聚合物( $\text{mp}=268^\circ\text{C}$ ，對位性>95%)，觸媒活性= $2.2 \times 10^4$  g sPS/g Ti·hr。

#### 實施例 6

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO，含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 70℃ 後，再加入  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 溶於甲苯中的  $\text{ClTi}(\text{O}-i\text{Pr})_3$  及  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的五甲基環戊二烯基三甲基矽以進行聚合反應，反應在 70℃ 下進行 1 小時，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 92.6g 之 sPS 聚合物( $\text{mp}=270^\circ\text{C}$ )，觸媒活性= $8.1 \times 10^4$  g sPS/g Ti·hr。

#### 實施例 7

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO，含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 50℃ 後，再加入  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 溶於甲苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明<sup>(14)</sup>

中的  $\text{ClTi}(\text{O-iPr})_3$  及  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的環戊二烯基三甲基矽以進行聚合反應，反應在  $50^\circ\text{C}$  下進行 1 小時，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 10.2g 之 sPS 聚合物 ( $\text{mp}=260^\circ\text{C}$ )，觸媒活性  $=8.9 \times 10^3 \text{ g sPS/g Ti}\cdot\text{hr}$ 。

#### 實施例 8

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO, 含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到  $60^\circ\text{C}$  後，再加入  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 溶於甲苯中的  $\text{ClTi}(\text{O-iPr})_3$  及  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 的三甲基矽烷基節(trimethyl silyl indene)以進行聚合反應，反應在  $60^\circ\text{C}$  下進行 1 小時，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 18.6g 之 sPS 聚合物 ( $\text{mp}=270^\circ\text{C}$ )，觸媒活性  $=1.6 \times 10^4 \text{ g sPS/g Ti}\cdot\text{hr}$ 。

#### 實施例 9

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO, 含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到  $60^\circ\text{C}$  後，再加入  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 溶於甲苯中的  $\text{ClTi}(\text{O-iPr})_3$  及  $2.4 \times 10^{-5}$  mole 溶於甲苯中的四甲基環戊二烯基三甲基錫(tetramethylcyclopentadienyl trimethyl tin)以進行聚合反應，反應在  $60^\circ\text{C}$  下進行 30 分鐘，然後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

### 五、發明說明 (15)

加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 6.6g 之 sPS 聚合物 (mp=270°C)，觸媒活性=1.1×10<sup>4</sup>g sPS/g Ti·hr。

#### 實施例 10

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO, 含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 60°C 後，再加入 2.4×10<sup>-5</sup>mole 溶於甲苯中的 ClTi(O-iPr)<sub>3</sub> 及 2.4×10<sup>-5</sup>mole 溶於甲苯中的三甲基節基錫(trimethyl indenyl tin)以進行聚合反應，反應在 60°C 下進行 30 分鐘，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 2.9g 之 sPS 聚合物(mp=270°C)，觸媒活性=5.0×10<sup>3</sup>g sPS/g Ti·hr。

#### 實施例 11

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入鋁氧烷(MAO, 含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 70°C 後，再加入 2.9×10<sup>-5</sup>mole 的 N,N-二甲基苯銨肆(五氟苯基)硼酸鹽((PhNMe<sub>2</sub>H)<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>)，隨後再加入 2.4×10<sup>-5</sup>mole 溶於甲苯中的四乙氧基鈦(Ti(OEt)<sub>4</sub>)以及 2.4×10<sup>-5</sup>mole 的五甲基環戊二烯基三甲基矽以進行聚合反應，反應在 70°C 下進行 1 小時，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

### 五、發明說明<sup>(16)</sup>

粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 31.7g 之 sPS 聚合物 (mp=270°C)，觸媒活性=2.8×10<sup>4</sup>g sPS/g Ti·hr。

#### 實施例 12

將 500ml 苯乙烯加入一個具備電動攪拌裝置之 1 公升費雪-波特瓶，然後加入溶於甲苯中之三異丁基鋁(含 12mmole Al)。將反應瓶加熱到 60°C 後，加入 2.9×10<sup>-5</sup>mole 的 N,N-二甲基苯胺肆(五氟苯基)硼酸鹽，隨後再加入 2.4×10<sup>-5</sup>mole 溶於甲苯中的四乙氧基鈦，以及 2.4×10<sup>-5</sup>mole 的四甲基環戊二烯基三甲基矽以進行聚合反應，反應在 60°C 下進行 30 分鐘，然後加入過量的甲醇以終止反應之進行，所沈澱之白色 sPS 顆粒經過濾分離及減壓烘乾，獲得 8.2g 之 sPS 聚合物(mp=270°C)，觸媒活性=1.4×10<sup>4</sup>g sPS/g Ti·hr。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

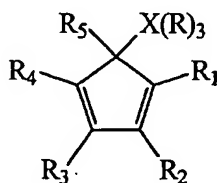
錄

## 六、申請專利範圍

1. 一種觸媒組合物，用於從苯乙烯或含取代基之苯乙烯製備出高對位性聚苯乙烯或是其他芳香基乙烯聚合物，包括：

(a) 0.1-10 莫耳份之鈦(IV)或鈦(III)錯合物，其不含環戊二烯配位基，並可用下式表示之： $TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  或  $TiR'_1R'_2R'_3$ ，其中  $R'_1$ ， $R'_2$ ， $R'_3$ ，及  $R'_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或鹵素原子；

(b) 0.1-10 莫耳份之矽、鋳、或錫的環戊二烯基錯合物，可由下式表示之：



其中  $R_5$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子； $R_1$  及  $R_2$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環； $R_3$  及  $R_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環； $R$  可為烷基、芳香基、氫原子、或鹵素原子；以及  $X$  可為 IVA 元素中矽、鋳、錫其中之一；以及

(c) 活化過渡金屬之助觸媒，其中此活化過渡金屬之助觸媒可為 20-10000 莫耳份之鋁氧烷，或者為 0.1-20 莫耳份之無配位路易士酸與 100-10000 莫耳份之三烷基鋁 的混合物；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

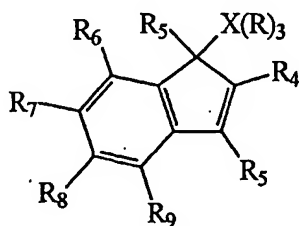
其中上述含取代基之苯乙烯為  $C_{1-12}$  取代之苯乙烯、或為單鹵化或多鹵化之苯乙烯。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒組合物，其中  $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ，及  $R_4$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：烷基、芳香基、矽烷基、鍍烷基、錫烷基、氫原子、以及鹵素原子。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒組合物，其中  $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ ，及  $R_5$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：烷基、芳香基、以及氫原子。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒組合物，其中  $R$ ， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ ，及  $R_5$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：甲基、以及氫原子。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒組合物，其中  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，且該環戊二烯基錯合物由下式所表示：



其中  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ，及  $R_9$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍍烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之觸媒組合物，其中  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ，及  $R_9$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：烷基、芳香基、以及氫原子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

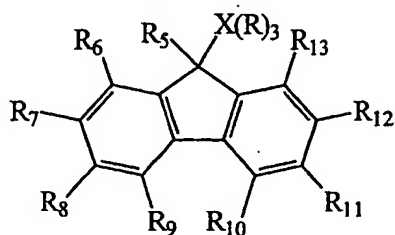
訂

## 六、申請專利範圍

7.如申請專利範圍第 5 項所述之觸媒組合物，其中  $R$ ， $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ，及  $R_9$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：甲基、以及氫原子。

8.如申請專利範圍第 5 項所述之觸媒組合物，其中  $R$  係擇自甲基與氫原子所組成之族群，且  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ，及  $R_9$  為氫原子。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒組合物，其中  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，且  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環，以及該環戊二烯基錯合物由下式所表示：



其中  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$ ， $R_{11}$ ， $R_{12}$ ，及  $R_{13}$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍍烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之觸媒組合物，其中  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$ ， $R_{11}$ ， $R_{12}$ ，及  $R_{13}$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：烷基、芳香基、以及氫原子。

11.如申請專利範圍第 9 項所述之觸媒組合物，其中  $R$ ， $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ， $R_9$ ， $R_{10}$ ， $R_{11}$ ， $R_{12}$ ，及  $R_{13}$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：甲基、以及氫原子。

12.如申請專利範圍第 9 項所述之觸媒組合物，其中  $R$  係擇自甲基與氫原子所組成之族群，且  $R_6$ ， $R_7$ ， $R_8$ ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

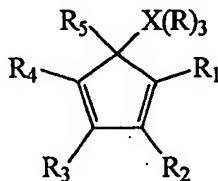
裝

訂

## 六、申請專利範圍

$R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ , 及  $R_{13}$  為氫原子。

13. 一種矽、鍺、或錫的環戊二烯基錯合物，可用下式表示之：



其中  $R_5$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子；

$R_1$  及  $R_2$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環；

$R_3$  及  $R_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環；

$R$  可為烷基、芳香基、氫原子、或鹵素原子；以及  
 $X$  可為 IVA 元素中矽、鍺、錫其中之一。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之環戊二烯基錯合物，其中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 及  $R_4$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、以及鹵素原子。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述之環戊二烯基錯合物，其中  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，且該環戊二烯基錯合物由下式所表示：

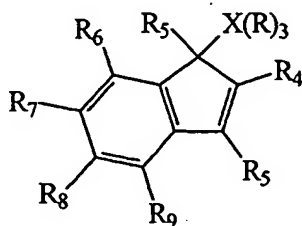
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



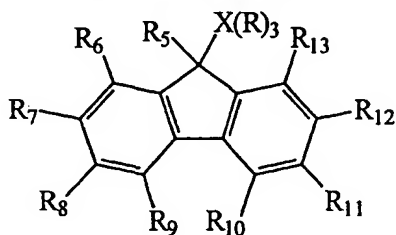
## 六、申請專利範圍



其中  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ , 及  $R_9$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之環戊二烯基錯合物，其中  $R$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ , 及  $R_9$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：甲基、以及氫原子。

17. 如申請專利範圍第 13 項所述之環戊二烯基錯合物，其中  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環，且  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環，以及該環戊二烯基錯合物由下式所表示：



其中  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ , 及  $R_{13}$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鍺烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子。

18. 如申請專利範圍第 13 項所述之環戊二烯基錯合物，其中  $R$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ , 及  $R_{13}$  各自獨立，係擇自下列所組成之族群：甲基、以及氫原子。

19. 一種從苯乙烯或含取代基之苯乙烯單體製備出高對位性聚苯乙烯或是其他芳香基乙烯聚合物之催化製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

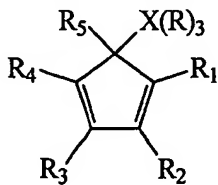
程，其中該含取代基之苯乙烯為  $C_{1-12}$  取代之苯乙烯、或為單鹵化或多鹵化之苯乙烯，該催化製程包括下列步驟：

(a) 準備一觸媒組合物，包括：

(i) 0.1-10 莫耳份之鈦(IV)或鈦(III)錯合物，其不含環戊二烯配位基，並可用下式表示之：

$TiR'_1R'_2R'_3R'_4$  或  $TiR'_1R'_2R'_3$ ，其中  $R'_1, R'_2, R'_3$ ，及  $R'_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、烷氧基、芳氧基、胺基、或鹵素原子；

(ii) 0.1-10 莫耳份之矽、鋳、或錫的環戊二烯基錯合物，可由下式表示之：



其中  $R_5$  可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、或鹵素原子； $R_1$  及  $R_2$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_1$  與  $R_2$  共同代表一苯環； $R_3$  及  $R_4$  各自獨立，可為烷基、芳香基、矽烷基、鋳烷基、錫烷基、氫原子、鹵素原子、或者  $R_3$  與  $R_4$  共同代表一苯環； $R$  可為烷基、芳香基、氫原子、或鹵素原子；以及  $X$  可為 IVA 元素中矽、鋳、錫其中之一；以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

(iii)活化過渡金屬之助觸媒，其中此活化過渡金屬之助觸媒可為 20-10000 莫耳份之鋁氧烷，或者為 0.1-20 莫耳份之無配位路易士酸與 100-10000 莫耳份之三烷基鋁的混合物；

(b)將該觸媒組合物、該苯乙烯或含取代基之苯乙烯單體置入一反應裝置中以進行一聚合反應；以及

(c)停止該聚合反應以得到一聚合產物。

20.如申請專利範圍第 19 項所述之催化製程，其中該觸媒組合物包括：

(a) 0.5-2 莫耳份之該鈦(IV)或鈦(III)錯合物；

(b) 1-4 莫耳份之該矽、鍺、或錫的環戊二烯基錯合物；以及

(c) 50-1000 莫耳份之該鋁氧烷，或者為 0.5-4 莫耳份之無配位路易士酸與 100-1000 莫耳份之三烷基鋁的混合物。

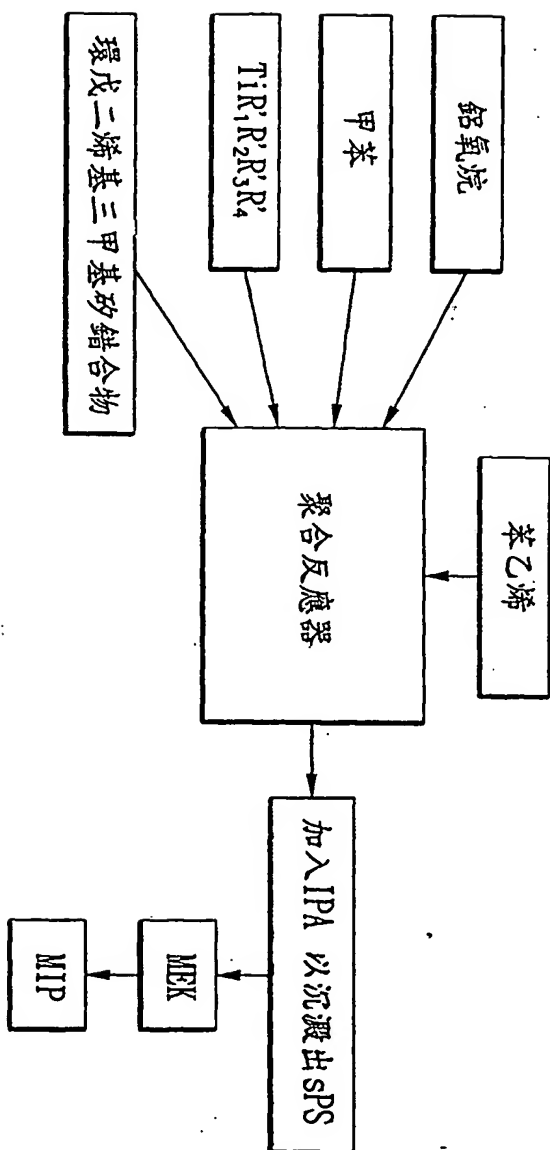
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

386090

公告



第 1 圖